



116858

①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENT- UND
MARKENAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 198 41 512 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁶:
C 08 G 18/10
C 08 G 18/48
C 08 G 18/32
C 08 G 18/42
D 01 F 6/70
D 01 F 6/72
D 01 D 5/08
D 02 G 3/32

②1 Aktenzeichen: 198 41 512.5
②2 Anmeldetag: 11. 9. 98
④3 Offenlegungstag: 9. 12. 99

DE 198 41 512 A 1

⑥6 Innere Priorität:
198 24 332. 4 02. 06. 98

⑦1 Anmelder:
Bayer AG, 51373 Leverkusen, DE

⑦2 Erfinder:
Erfinder wird später genannt werden

BEST AVAILABLE COPY

Die folgenden Angaben sind den vom Anmelder eingereichten Unterlagen entnommen

- ⑤4 Elastanfasern aus aliphatischen Diisocyanaten
⑤7 Es werden ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharnstoffen, neue Polyurethanharnstoffe, ein Verfahren zur Herstellung von Elastanfasern aus Polyurethanharnstoffen und die nach dem Verfahren erhältlichen Elastanfasern beschrieben. Die Polyurethanharnstoffe werden aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanat, einem polymeren Diol, einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamin und ggf. einem sekundären aliphatischen Amin aufgebaut. Die Elastanfasern vereinen hervorragende mechanische Eigenschaften mit guter Lichtechtheit.

DE 198 41 512 A 1

Die Erfindung betrifft ein Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharnstoffen, neue Polyurethanharnstoffe, ein Verfahren zur Herstellung von Elastanfasern aus Polyurethanharnstoffen und die nach dem Verfahren erhältlichen Elastanfasern. Die Polyurethanharnstoffe werden aus einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diisocyanat, einem polymeren Diol, einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamin und ggf. einem sekundären aliphatischen Amin aufgebaut. Die Elastanfasern vereinen hervorragende mechanische Eigenschaften mit guter Lichtechtheit.

Elastane sind mono- oder multifile Endlosfäden, die zu mindestens 85 Gew.-% aus segmentierten Poly(urethan)en bzw. Poly(urethanharnstoff)en bestehen. Die fadenbildenden Polymere weisen eine Segmentstruktur auf, d. h. sie bestehen aus "kristallinen" und "amorphen" Blöcken ("Hartsegmente" und "Weichsegmente"). Die Hartsegmente wirken aufgrund ihrer "Kristallinität" als Fixpunkte des Netzwerks und sind damit maßgebend für die Festigkeit der aus den Polymeren hergestellten Formkörper oder Fasern. Die Weichsegmente hingegen, deren Glasübergangstemperatur unterhalb der Gebrauchstemperatur liegen muß, sind für die Elastizität der Elastane maßgebend.

Derartige Elastane werden üblicherweise durch Polyaddition von langkettigen Dihydroxylverbindungen (Makrodiolen) mit Diisocyanaten und niedermolekularen Dihydroxyl- oder Diaminoverbindungen als Kettenverlängerern hergestellt. Für hochwertige Elastanfilamente (auch als Spandex bezeichnet) werden durch Kettenverlängerung mit Diaminen gewonnene Poly(urethanharnstoff)e verwendet, weil sie gegenüber den Diol-verlängerten Poly(urethan)en aufgrund einer größeren Zahl von Wasserstoff-Brückenbindungen zwischen den Polymerketten einerseits einen hohen Hartsegment-Schmelzpunkt sowie andererseits ausgezeichnete mechanisch-elastische Eigenschaften aufweisen. Die Elastanfasern werden üblicherweise durch Verspinnen von Lösungen dieser segmentierten Poly(urethanharnstoff)e in hochpolaren Lösungsmitteln wie Dimethylformamid und Dimethylacetamid mittels des sogenannten Trockenspinnverfahrens oder des Naßspinnverfahrens oder alternativ unter Verzicht auf ein Spinnlösungsmittel durch Verspinnen aus der Schmelze hergestellt.

Nach dem Stand der Technik haben Elastane, die aus aromatischen Diisocyanaten (insbesondere 4,4'-Diphenylmethandiisocyanat [MDI]), polymeren Diolen sowie Mischungen aus Diaminen und Monoaminen hergestellt werden die breiteste Anwendung gefunden. Diese Materialien haben jedoch den schwerwiegenden Nachteil, daß sie bei Belichtung oder insbesondere UV-Strahlung sowie bei Kontakt mit Chlor oder Stickoxiden vergilben und ihre mechanischen Eigenschaften einbüßen. Deshalb werden den handelsüblichen Elastanen auf Basis aromatischer Diisocyanate Licht- und Chlorstabilisatoren zugesetzt, die jedoch nur zeitlich und qualitativ begrenzt wirksam sind und außerdem die Herstellungskosten der Elastane erhöhen. In der Patentschrift DE 28 58 773 C2 werden Polyurethane beschrieben, die durch Umsetzung von Makrodiolen eines mittleren Molekulargewichts von 800 bis 4000, 1,4-Cyclohexandiisocyanat, dessen Anteil an Transisomerem mindestens 95% beträgt, und Hydrazin als Kettenverlängerungsmittel erhalten werden. Die nach dem beschriebenen Verfahren erhaltenen Fasern zeigen jedoch für Elastane unbefriedigende Eigenschaften, insbesondere nicht ausreichende mechanische Eigenschaften, z. B. eine mangelnde Feinheitfestigkeit. Außerdem wird die Kettenverlängerung mit dem toxikologisch bedenklichen Hydrazin durchgeführt. Die erhaltenen Spinnlösungen haben mit 15 Gew.-% einen vergleichsweise niedrigen Feststoffgehalt, was in ökonomischer und ökologischer Hinsicht von Nachteil ist, da die Entfernung und Aufarbeitung der Spinnlösungsmittel sehr aufwendig ist.

In der Offenlegungsschrift DE-A-19 55 725 werden elastomere Blockpolyurethane beschrieben, die aus bifunktionellen, niedrig molekularen Polymerisaten mit endständigen aktiven Wasserstoffatomen (wie z. B. Polyethern), organischen Diisocyanaten und Diaminen als Hauptkomponenten gebildet werden. Als Diisocyanate werden 4,4'-Methylenbiscyclohexyldiisocyanat, 4,4'-Isopropylidenbiscyclohexyldiisocyanat, 4,4'-Oxybiscyclohexyldiisocyanat oder 1,4-Cyclohexyldiisocyanat eingesetzt. Die aus diesen Blockpolyurethanen erhaltenen Elastane zeigen jedoch unbefriedigende mechanische Eigenschaften (insbesondere eine niedrige Feinheitfestigkeit), was in dem zu geringen Molekulargewicht der erhaltenen Polymere begründet liegen dürfte. Außerdem werden trans,trans-angereicherte cycloaliphatische Diisocyanate bei der Elastanherstellung eingesetzt, deren Herstellung sehr aufwendig ist.

In der britischen Patentschrift GB 1 110 868 werden elastische Polyurethanfasern beschrieben, die unter Verwendung von organischen Diisocyanaten sowie Diaminen mit jeweils 4,4'-Alkylidenbiscyclohexylresten erhalten werden. Die mechanischen Eigenschaften (insbesondere die Feinheitfestigkeit) dieser Materialien sind jedoch unbefriedigend, außerdem haben die verwendeten Spinnlösungen einen vergleichsweise geringen Feststoffgehalt (max. 26 Gew.-%), was die Verarbeitung nach dem Trockenspinnverfahren unwirtschaftlich macht.

Generell kann gesagt werden, daß Elastanmaterialien auf Basis rein aliphatischer Materialien aufgrund physikochemischer oder prozeßbedingter Nachteile keinen Einzug in die industrielle Anwendung genommen haben (vergleiche auch: Ullman's Encyclopedia of Industry Chemistry, A 10, S. 611 (1987)). Einzig der Zusatz von 1,6-Hexandiisocyanat als Spinnviskositätskonfektionierungsmittel bei der Synthese von Elastanfasern, bestehend unter anderem aus aromatischen Diisocyanaten als Hartsegment und Polyestern als Weichsegment, führte bislang zu einem Einsatz von aliphatischen Diisocyanaten (vergleiche auch: Patentschrift US 3.377.308).

Aufgabe dieser Erfindung ist es, ein Verfahren zur Herstellung von Elastanfasern zur Verfügung zu stellen, die sich in ihren mechanischen Eigenschaften auf dem Niveau handelsüblicher Elastane befinden, die unter Verwendung aromatischer Diisocyanate hergestellt wurden, und die ohne Zusatz von Stabilisatoren über eine gute Alterungsbeständigkeit unter dem Einfluß von Licht verfügen und die darüber hinaus eine gute Chlorbeständigkeit sowie hohe Widerstandsfähigkeit gegen Verfärbung durch Gase zeigen.

Des weiteren ist es Aufgabe dieser Erfindung, Elastanmaterialien auf Basis von Isophorondiisocyanat bereitzustellen, die sich ebenfalls in ihren mechanischen Eigenschaften auf dem Niveau handelsüblicher Elastane befinden, die unter Verwendung aromatischer Diisocyanate hergestellt wurden, und die ohne Zusatz von Stabilisatoren über eine gute Alterungsbeständigkeit unter dem Einfluß von Licht verfügen und die darüber hinaus eine gute Chlorbeständigkeit sowie hohe Widerstandsfähigkeit gegen Verfärbung durch Gase zeigen.

Weitere besondere Aufgabe ist es, Elastanfasern bzw. ein Verfahren zur Herstellung von Elastanfasern zur Verfügung zu stellen, die sich durch einen geringen Restdehnungswert der erhaltenen, elastischen Fasern, ein gleichzeitig hohes Dehnungspotential von mindestens 400% sowie eine feinheitbezogene Festigkeit von über 0,9 cN/dtex und HDT-Werte

· (Heat-Distortion Temperature) von mindestens 170°C auszeichnen.

Diese Aufgabe konnte mit der Ausarbeitung und Bereitstellung des nachstehend näher beschriebenen erfindungsge-
mäßigen Verfahrens gelöst werden.

Es wurde gefunden, daß man über ein mehrstufiges Verfahren Polyurethanharstoffe mit einem mittleren Molekular-
gewicht (Gewichtsmittel) von insbesondere 50 000 bis 400 000 (ermittelt über Gelpermeationschromatographie und
Vergleich mit Polystyrolstandards) erhalten kann, aus denen sich Elastane herstellen lassen, die die oben beschriebene
gewünschte Eigenschaftskombination zeigen. Überraschender Weise erhält man dabei Elastanfasern mit besonders guten
mechanischen Eigenschaften und sehr guter thermischer Stabilität, wenn man bei dem Stufenverfahren zur Spinnlö-
sungsherstellung so vorgeht, daß bei der Präpolymerherstellung zunächst nur ein Teil des Diisocyanates mit dem poly-
meren Diol zur Reaktion gebracht wird und der Rest des Diisocyanates unmittelbar vor der Kettenverlängerung zugesetzt
wird. Des weiteren wurde gefunden, daß besonders auf Basis von Isophorondiisocyanat Elastanfasern erhalten werden
können, die die oben beschriebene gewünschte Eigenschaftskombination zeigen.

Gegenstand der Erfindung ist ein mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharstoffen durch Herstellen
eines Präpolymeren in Lösung oder in der Schmelze und anschließende Kettenverlängerung des Präpolymers in Lösung
oder in der Schmelze, bei dem im ersten Schritt das Präpolymere, (welches auch als "isocyanatgekapptes Glycol" be-
zeichnet wird,) aus

A) einem polymeren Diol der allgemeinen Struktur HO-Q-OH,

wobei Q

ein Rest: $-\text{[(CH}_2\text{)}_n\text{]}_m\text{-}$ oder $-\text{[(CH}_2\text{)}_p\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{Q]}_o\text{-}$,

worin n für eine Zahl von 2-10, m für eine Zahl von 1-150,

o für eine Zahl von 1-150 und p für eine Zahl von 0-2 steht,

ein Polyesterrest hergestellt auf Basis von Adipin-, Sebacin-, Bernstein- oder Dodecandisäure oder Gemischen dieser
Säuren mit Diolen der allgemeinen Struktur

HO-A-OH,

wobei A für einen Rest: $-\text{[(CH}_2\text{)}_r\text{(CR}^1\text{R}^2\text{)}_q\text{(CH}_2\text{)}_s\text{)]-}$ steht,

worin r für eine Zahl von 1-5, q für eine Zahl von 0-1,

s für eine Zahl von 0 bis 5

und R¹, R² unabhängig voneinander für -H oder -CH₃ steht,

wobei sowohl Gemische dieser Dirole als auch ein einziges Diol eingesetzt werden können,

ein Polycaprolactonrest, bevorzugt mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000,

oder einem Polycarbonatrest wie einem Poly(pentan-1,5-carbonat)- oder Poly(hexan-1,6-carbonat)rest, bevorzugt mit ei-
nem Molekulargewicht von 500 bis 5000,

oder einer Mischung aus derartigen polymeren Diolen A) sowie

B) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen, insbesondere cycloaliphatischen Diisocyanat wie 1,6-Hexandiisocyanat
(HDI), 1,4-Butandiisocyanat (BDI), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H₁₂MDI),
Isophorondiisocyanat (IPDI), Tetramethylxylendiisocyanat (TMXDI) oder Dimeryldiisocyanat (DDI) oder Gemischen
aus diesen Diisocyanaten

mit einem NCO: OH-Verhältnis von 1,3 bis 3,0, bevorzugt von 1,5 bis 2,3 entweder in einem Lösungsmittel wie Dime-
thylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc) oder N-Methylpyrrolidin (NMP) oder einem anderen dipolaren, apro-
tischen Lösungsmittel

oder in der Schmelze hergestellt wird,

indem die Komponenten nach Vermischung unter Rühren für die Dauer von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 1 bis 5
Stunden, bei der Verwendung von Lösungsmitteln auf 30°C bis 100°C, bevorzugt von 40°C bis 80°C bzw. bei Durchfüh-
rung einer Schmelzreaktion auf 60°C bis 200°C, bevorzugt von 80°C bis 150°C erhitzt werden,

im Anschluß daran in einem zweiten Schritt bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C weiteres Diisocyanat B) der Reak-
tionsmischung (Präpolymer der ersten Stufe aus A) und B)) untergemischt wird, so daß das gesamte Verhältnis NCO: OH
(der Einsatzstoffe A und B) von 1,7 bis 6,0 beträgt, und in einem dritten Schritt die Kettenverlängerung

entweder in Gegenwart eines Lösungsmittels wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc) oder N-Me-
thylpyrrolidin (NMP) oder anderen dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln sowohl batchweise unter Rühren als auch
kontinuierlich unter sorgfältiger Durchmischung bei einer Temperatur von -20°C bis 100°C, bevorzugt von 0°C bis 80°C
oder in der Schmelze bei einer Temperatur von 100°C bis 250°C mit

C) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen, insbesondere cycloaliphatischen Diamin aus der Gruppe: Ethylendia-
min, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,3-Diaminocyclohexan, Diami-
nomethylcyclohexan, Isophorondiamin oder Mischungen aus derartigen Diaminen und Triaminen wie Diethylentriamin
und gegebenenfalls mit

D) einem primären oder sekundären, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Amin wie Diethylamin, Ethanolamin,
Di-n-butylamin oder Cyclohexylamin, insbesondere Diethylamin, Ethanolamin, Di-n-butylamin,

wobei das molare Verhältnis Diamin zu Amin bezogen auf Aminogruppen von 100 zu 0 bis 100 zu 20, bevorzugt bis 100
zu 10 beträgt, mit einem molarem Aminüberschuß bezogen auf reaktive Isocyanateinheiten von 0 bis 25%, bevorzugt
von 0 bis 15%, zur Reaktion gebracht wird.

Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem als polymeres Diol A) eines der allgemeinen Struktur HO-Q-OH eingesetzt wird,
wobei Q

ein Rest: $-\text{[(CH}_2\text{)}_n\text{O]}_m\text{-}$ ist,

worin n für 4, m für eine Zahl von 10-70 steht.

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, bei dem als polymeres Diol A) eines der allgemeinen Struktur HO-Q-OH eingesetzt
wird, wobei Q ein Polyesterrest ist hergestellt auf Basis von Adipin-, Sebacin-, Bernstein- oder Dodecandisäure mit Dio-

len der allgemeinen Struktur:

HO-A-OH,

- 5 wobei A für einen Rest: $-\{(\text{CH}_2)_n(\text{CR}^1\text{R}^2)_q(\text{CH}_2)_s\}-$ steht,
 worin n für eine Zahl von 1–5, q für eine Zahl von 0–1 steht, s für eine Zahl von 0 bis 5
 und R^1 , R^2 unabhängig voneinander für -H oder -CH steht.

Die bevorzugten polymeren Diole können auch in beliebiger Mischung eingesetzt werden.

- 10 Als aliphatisches oder cycloaliphatisches Diisocyanat B) werden insbesondere 1,4-Butandiisocyanat (BDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H_{12}MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), oder ein Gemisch aus diesen Diisocyanaten eingesetzt.

Bevorzugt ist auch ein Verfahren, das dadurch gekennzeichnet ist, daß die Zumischung und Umsetzung des weiteren Diisocyanat B) mit der Reaktionsmischung in der zweiten Stufe bei einer Temperatur von 20°C bis 80°C erfolgt, so daß das gesamte Verhältnis NCO : OH von 1,7 bis 5,0 beträgt.

- 15 Die Kettenverlängerung in der dritten Stufe wird insbesondere so durchgeführt, daß das molare Verhältnis von Isocyanatstrukturen zu zerewitinoeffaktiven Wasserstoffatomen der Amine 1,25 zu 1 bis 1 zu 1,25 beträgt.

Gegenstand der Erfindung sind ebenfalls Polyurethanharbstoffe aufgebaut auf Basis

- 20 A) eines polymeren Diols der allgemeinen Struktur HO-Q-OH,
 wobei Q ein Rest: $-\{(\text{CH}_2)_n\text{O}\}_m-$ oder $-\{(\text{CH}_2)_p\text{CH}(\text{CH}_3)\text{CH}_2\text{O}\}_o-$,
 worin n für eine Zahl von 2–10, m für eine Zahl von 1–150, o für eine Zahl von 1–150 und p für eine Zahl von 0–2
 steht,
 ein Polyesterrest hergestellt auf Basis von Adipin-, Sebacin-, Bernstein- und/oder Dodecandisäure mit Diolen der
 allgemeinen Struktur

- 25 HO-A-OH,

- wobei A für einen Rest: $-\{(\text{CH}_2)_r(\text{CR}^1\text{R}^2)_q(\text{CH}_2)_s\}-$ steht,
 30 worin r für eine Zahl von 1–5, q für eine Zahl von 0–1,
 s für eine Zahl bis 0 bis 5
 und R^1 , R^2 unabhängig voneinander für -H oder -CH₃ steht,
 wobei sowohl Gemische dieser Dirole als auch ein einziges Diol eingesetzt werden können,
 ein Polycaprolactonrest
 oder einem Polycarbonatrest wie Poly(pentan-1,5-carbonat)diol, Poly(hexan-1,6-carbonat)diol
 35 oder einer Mischung aus derartigen polymeren Diolen A) sowie

- B) Isophorondiisocyanat (IPDI),

- C) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamin aus der Gruppe: Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,3-Diaminocyclohexan, Diaminomethylcyclohexan, Iso-
 40 phorondiamin oder Mischungen aus derartigen Diaminen und Triaminen wie Diethylentriamin, und

- D) gegebenenfalls einem primären oder sekundären, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Amin wie Diethyl-
 amin, Ethanolamin, Di-n-butylamin sowie Cyclohexylamin.

- Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein Verfahren zur Herstellung von Elastanfasern, -fäden oder -filamenten
 (nachfolgend vereinfacht nur Elastanfäden genannt) durch Verspinnen einer Polyurethanharbstofflösung nach dem Trok-
 45 kenspinnprozeß, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spinnlösung enthaltend einen Polyurethanharbstoff erhältlich nach
 dem erfindungsgemäßen oben genannten Verfahren durch eine Spindüse in einen Spinnschacht eingebracht wird, das
 Lösungsmittel bei einer Schachttemperatur von 150°C bis 350°C, bevorzugt von 180°C bis 250°C, und einer Spinn-
 gastemperatur von 150°C bis 380°C, bevorzugt von 220°C bis 360°C entfernt wird, die verfestigten Fäden abgezogen, ge-
 gegebenenfalls verstreckt, gegebenenfalls fixiert, mit einer Avivage versehen und auf Spulen aufgewickelt werden.

- 50 Gegenstand der Erfindung ist auch ein Verfahren zur Herstellung von Elastanfasern, -fäden oder -filamenten durch
 Verspinnen einer Polyurethanharbstofflösung nach dem Naßspinnprozeß in ein Fällbad unter Fadenbildung durch Ko-
 agulation, Entfernen des Lösungsmittels im Fällbad, Waschen der gebildeten Fäden, vorzugsweise in Wasser, Trocknen
 der Fäden, gegebenenfalls Verstrecken, gegebenenfalls Fixieren, Versetzen mit einer Avivage und Aufwickeln auf Spu-
 len, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spinnlösung enthaltend einen Polyurethanharbstoff erhältlich aus dem erfindungs-
 55 gemäßen obengenannten Herstellungsverfahren verwendet wird.

- Vor dem Verspinnen der Spinnlösung beim Naßspinnen oder Trockenspinnen können der Polyurethanharbstofflösung
 gegebenenfalls zusätzlich Additive wie: Antistatika, z. B. Salze organischer Säuren oder quartäre Ammoniumsalze,
 Gleitmittel, z. B. Metallsalze langkettiger Carbonsäuren, insbesondere von Ölsäure, Stearinsäure und Palmitinsäure, be-
 60 sonders bevorzugt Magnesiumstearat, Farbstoffe, Pigmente, z. B. TiO_2 Stabilisatoren oder Färbhilfsmittel zugesetzt
 werden.

- Weiterer Gegenstand der Erfindung ist ein alternatives Schmelzspinnverfahren zur Herstellung von Elastanfasern
 durch Herstellen einer Polyurethanharbstoffschmelze nach dem Präpolymervorgang und Verspinnen der erhaltenen Po-
 lymer-schmelze, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanharbstoffschmelze gemäß dem erfindungsgemäßen oben-
 genannten Herstellungsverfahren hergestellt wird, die Polymerschmelze nach ihrer Herstellung direkt versponnen wird,
 65 die entstehenden Elastanfasern gekühlt, gegebenenfalls verstreckt, mit einer Avivage versehen und aufgewickelt werden.

In einem bevorzugten Schmelzspinnverfahren zur Herstellung von Elastanfasern wird die nach der Kettenverlänge-
 rung erhaltene Polymerschmelze anstelle der direkten Verspinnung zunächst abgekühlt und granuliert und das resultie-
 rende Polymergranulat nach Wiederaufschmelzen durch Schmelzspinnen zu Elastanfäden verarbeitet.

Das Ausspinnen der Fäden erfolgt beim Schmelzspinnen insbesondere bei einer Temperatur von 180°C bis 270°C, vorzugsweise bei einer Düsentemperatur von 190 – 250°C. Die entstehenden Filamente werden abgekühlt, z. B. durch Anblasung mit Luft. Die Abzugsgeschwindigkeit der Fäden beträgt insbesondere, abhängig von deren Feinheit (Titer), von 100 m/min. bis 1000 m/min., bevorzugt von 200 m/min bis 800 m/min.

Bevorzugt ist ein Verfahren, bei dem die Polyurethanharnstoff-Schmelze nach dem Einmischen von Gleitmitteln und von Stabilisatoren ohne weitere Zwischenschritte bei einer Temperatur von 180–250°C mehrfädig bei einer Geschwindigkeit von 200–1000 m/min versponnen wird.

Die Filamente werden dann z. B. kontinuierlich, d. h. ohne Zwischenablage, verstreckt. Bevorzugt ist eine Kaltverstreckung bei einer Temperatur von 20–50°C bei einem Streckgrad von 1,05 bis 5,0, vorzugsweise von 1, 1–2,5. Die Filamente werden anschließend nach Durchlaufen einer Relaxationszone und nach Aufbringen einer für Elastane üblichen Präparation bei einer Geschwindigkeit von 200–1200 m/min, bevorzugt von 400–1000 m/min aufgewickelt.

Die erfindungsgemäßen Spinnverfahren ermöglichen es, elastische Garne in monofiler und multifiler Form herzustellen. Bevorzugt werden beim Schmelzspinnen Monofilamente und beim Naßspinnen bzw. beim Trockenspinnen Multifilamente ersponnen.

Die auf Spulen gewickelten Fäden, die durch das Schmelzspinnverfahren erhalten werden, werden anschließend gegebenenfalls einer thermischen Nachbehandlung (Temperung), insbesondere bei einer Temperatur von 50–120°C, bevorzugt von 60 – 100°C für 1 Std. bis 96 Stdn., vorzugsweise für 16 Stdn. bis 48 Stdn. unterworfen.

Diese Temperung kann sowohl im Vakuum wie auch in Luft oder inerten Gasen erfolgen, bevorzugt wird in Luft getempert.

Die Intensität der Temperung richtet sich nach der chemischen und physikalischen Grundstruktur der Fäden sowie nach deren Feinheit (Titer). Die Temperungsbedingungen sind so zu wählen, daß nach einer derartigen Behandlung Spulen mit einem für die Weiterverarbeitung ausreichenden Ablaufverhalten vorliegen. Die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten elastischen Fäden, die auch Gegenstand der Erfindung sind, zeichnen sich durch geringe Restdehnung von höchstens 35%, bevorzugt 5–35%, bei einer gleichzeitig hohen Höchstzugkraftdehnung von größer oder gleich 400%, insbesondere von 400–650% aus. Dabei beobachtet man das für konventionelle Elastane typische Kraft/Dehnungs- und Hystereseverhalten. Feinheitsbezogene Festigkeitswerte $> 0,9 \text{ cN/dtex}$ werden bei den bevorzugten Fasern überwiegend erreicht. Dies ist eine wesentliche Voraussetzung für die Herstellung von feintitrigen Fäden. Die besonders bevorzugten Elastanfäden weisen einen Titer von 17–80 dtex auf.

Insbesondere besitzen die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten Elastanfasern eine hohe Stabilität gegen thermische Belastung und plastisches Fließen, wie sie in einem HDT (Heat Distortion Temperature)-Wert von über 165°C zum Ausdruck kommt.

Weiterer Gegenstand der Erfindung sind Elastanfäden erhältlich nach einem der erfindungsgemäßen Verfahren.

Die elastischen Filamente können hervorragend allein oder in Kombinationsgarnen zusammen mit anderen Filamenten aus z. B. Polyamid, Wolle, Baumwolle und Polyester beispielsweise mittels Kettwirken, Rund- und Flachstricken zu textilen Waren verarbeitet werden. Neben dem Einsatz in der Beinbekleidung sind die nach dem erfindungsgemäßen Verfahren hergestellten elastischen Fäden aufgrund der hohen thermischen Stabilität ganz besonders für die Anwendung in Gebieten, die eine gezielte Thermofixierbarkeit erfordern, geeignet, wie z. B. Wäsche, Mieder, Sportbekleidung, Oberbekleidung und Bezugstoffe.

Gegenstand der Erfindung ist auch die Verwendung der erfindungsgemäßen Elastanfäden zur Herstellung von Garnen insbesondere von Kombinationsgarnen mit anderen synthetischen und nicht synthetischen Fäden Fasern oder Filamenten und von textilen Flächengebilden, wie Gestriken, Geweben oder Gewirken.

Beispiele

Beispiel 1

2395 g Polytetramethylenglycol (Hydroxylzahl 56,0) werden über 1 Stunde bei 130°C entgast. Es wird soviel Isophorondiisocyanat zugesetzt, daß das NCO : OH-Verhältnis 1,85 : 1 beträgt. Dann wird 4 h bei 130°C gerührt. Danach wird bei 50°C soviel Isophorondiisocyanat zugesetzt, daß das NCO : OH-Verhältnis insgesamt 2,85 : 1 beträgt. Nach Zugabe von 1350 g Dimethylacetamid werden 80% dieser Lösung mit einem Gemisch von 304 g Isophorondiamin und 1,16 g Di-n-butylamin, als 5,2%ige Dimethylacetamidlösung, versetzt. Es entsteht eine stabile Spinnlösung mit einer Viskosität von ca. 80,0 Pas.

Beispiel 2

Die Synthese des Präpolymeren erfolgt, wie im Beispiel 1 gezeigt, jedoch mit 47.000 g Polytetramethylenglycol (Hydroxylzahl 56,0). Über einen Mischer werden pro Minute 3 Teile des Präpolymeren mit 4,5 Teilen Dimethylacetamid verdünnt und kontinuierlich zu 2,5 Teilen einer Lösung bestehend aus 34,92 g Isophorondiamin und 0,135 g Di-n-butylamin, gelöst als 14%ige Lösung in Dimethylacetamid, zudosiert. Es entsteht eine stabile Spinnlösung mit einer Viskosität von ca. 76,0 Pas.

Beispiel 3

Die Synthese des Präpolymeren erfolgt, wie unter Beispiel 1 beschrieben, mit dem Unterschied, daß anstelle des Polytetramethylenglycols mit der Hydroxylzahl 56,0 die entsprechende Menge eines Polytetramethylenglycols mit der Hydroxylzahl 39,3 eingesetzt wird. 75,5 Gew.-% der mit Dimethylacetamid verdünnten Prepolymerlösung werden in eine 6,8%ige Suspension von 256,3 g Isophorondiamin, 0,98 g Di-n-butylamin und 151 g CO₂ in Dimethylacetamid gegossen und solange gerührt bis kein weiterer Viskositätsaufbau mehr stattfindet. Es entsteht eine stabile Spinnlösung mit einer

Viskosität von ca. 87,3 Pas.

Beispiel 4

Die Synthese des Präpolymeren erfolgt, wie unter Beispiel 1 beschrieben, mit dem Unterschied, daß anstelle des Polytetramethylenglycols mit der Hydroxylzahl 56,0 die entsprechende Menge eines Polyesters hergestellt aus Adipinsäure, 1,6-Hexandiol, 1,4-Butandiol und Neopentylglycol mit der Hydroxylzahl 33,9 zum Einsatz kommt. Das NCO : OH-Verhältnis beträgt 2,2 : 1. Die Reaktionszeit liegt bei 105 min. Danach wird bei 50°C soviel Isophorondiisocyanat zugesetzt, daß das NCO : OH-Verhältnis insgesamt 3,2 : 1 beträgt. 75,4 Gew.-% der mit 1452 g Dimethylacetamid verdünnten Prepolymerlösung werden in eine 6,75%ige Suspension von 258,5 g Isophorondiamin, 0,49 g Di-n-butylamin und 137 g CO₂ in Dimethylacetamid gegossen und solange gerührt, bis kein weiterer Viskositätsaufbau mehr stattfindet. Es entsteht eine stabile Spinnlösung mit einer Viskosität von ca. 77,0 Pas.

Beispiel 5

Die Synthese des Präpolymeren erfolgt, wie unter Beispiel 4 beschrieben, mit dem Unterschied, daß als Makrodiol ein Gemisch eines Polyesters hergestellt aus Adipinsäure, 1,6-Hexandiol, 1,4-Butandiol und Neopentylglycol mit der Hydroxylzahl 33,9 und eines Polytetramethylenglycols mit der Hydroxylzahl 56,0 im Verhältnis 7 zu 3 zum Einsatz kommt. Das NCO : OH-Verhältnis beträgt 2,2 : 1. Die Reaktionszeit liegt bei 180 min. Danach wird bei 50°C soviel Isophorondiisocyanat zugesetzt, daß das NCO : OH-Verhältnis insgesamt 3,2 : 1 beträgt. 66,7% der mit 1642 g Dimethylacetamid verdünnten Prepolymerlösung werden in eine 7,40%ige Suspension von 289,8 g Isophorondiamin, 0,55 g Di-n-butylamin und 153 g CO₂ in Dimethylacetamid gegossen und solange gerührt, bis kein weiterer Viskositätsaufbau mehr stattfindet. Es entsteht eine stabile Spinnlösung mit einer Viskosität von ca. 76,0 Pas.

Vergleichsbeispiel 1

Die Synthese des Präpolymeren erfolgt, wie im Beispiel 2 jedoch mit 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat anstelle von Isophorondiisocyanat. Das NCO : OH-Verhältnis liegt bei 1,65 : 1. Die Reaktionszeit beträgt 4 h bei 80°C. Es entsteht nach Kettenverlängerung mit Ethylendiamin eine Spinnlösung mit einer Viskosität von ca. 100 Pas.

Vergleichsbeispiel 2

Synthese des Präpolymeren wie im Vergleichsbeispiel 1 jedoch mit einem Polyester hergestellt auf Basis von Adipinsäure, 1,6-Hexandiol und Neopentylglycol mit einer Hydroxylzahl von 56 anstelle des Polytetramethylenglycols. Es entsteht nach Kettenverlängerung mit Ethylendiamin eine stabile Spinnlösung mit einer Viskosität von ca. 80,0 Pas.

Beschreibung der nachfolgend verwendeten Testmethoden:

- Belichtung entsprechend DIN 54004
- NOx entsprechend DIN 54025

Mit den nach den vorstehenden Beispielen hergestellten Spinnlösungen wurden Spinnversuche an einer Trockenspinnanlage gemacht. Der Trockenspinnschacht hat eine insgesamt Länge von 5300 mm und einen Durchmesser von 270 mm. Die Aufwickereinheit besteht aus einem Wickler der Firma IWKA, mit zwei separaten Galetten, die sowohl mit Verzug- als auch mit Relaxfahrweise betrieben werden können. Die eigentliche Spuleinheit kann bis zu Geschwindigkeiten von 1200 m/min gehandhabt werden. Mit Hilfe dieser Trockenspinneinheit ist ein mehrfädiges Verspinnen von Mono- sowie von Multifilamenten möglich.

Die Herstellbedingungen zum Trockenspinnen der Elastanfasern sind in Tabelle 1 wiedergegeben.

Tabelle 1

Tabellarische Übersicht Spinnbedingungen

Beispiel- nummer	Temperaturen [°C]		Geschwindigkeit [m/min]		
	Schacht	Spinn gas	Galette1	Galette2	Aufwickel- einheit
1	250	350	670	780	800
2	250	350	67B	780	800
3	250	350	670	780	800
4	250	350	670	780	800
5	250	350	670	780	800
V1	230	270	670	780	800
V2	210	250	370	410	420

Wickler der Firma IWKA, Typ S200 VE
Schachtlänge: 5,3m; Gasdurchsatz 30m³/h

Die so erhaltenen Filamente wurden gemäß ihrer mechanischen und thermischen Eigenschaften untersucht und charakterisiert. Hierzu wurden vor allem die Feinheitseigenschaften (FF) und Höchstzugkraftdehnungen (HZKD) in Anlehnung an die DIN 53834 Teil 1 vermessen. Zu diesem Zweck wurden Zugversuche an den Elastan-Filamentgarnen im klimatisierten Zustand durchgeführt. Der vorbereitete Prüfling wird dazu in einer Schlinge um den Haken des Meßkopfes und um eine 10 mm Umschlingungsklemme mit einer Vorspannkraft von 0,001 cN/dtex gelegt. Die Einspannlänge beträgt insgesamt 200 mm. Ein aus Alufolie bestehendes Fähnchen wird genau auf Höhe einer Lichtschranke eingehängt. Der Schlitten fährt mit einer Verformungsgeschwindigkeit von 400%/min (800 mm Abzug) bis zum Bruch des Fadens und nach der Messung wieder in seine Ausgangsstellung zurück. Pro Prüfling werden 20 Messungen durchgeführt. Desweiteren wurde durch Verwendung eines Thermomechanical-Analyzer (TMA) die Heat-Distortion-Temperature (HDT) ermittelt. Hierbei bestimmt man das Längungsverhalten eines unter einer geringen Vorlast (0,2 mg/dtex) stehenden Elastomerfadens (100 mm) bei kontinuierlicher Steigerung der Temperatur (20°C/min). Oberhalb einer bestimmten Temperatur (HDT) findet eine Längung des Fadens ohne weiteren Temperaturanstieg statt. Zur Ermittlung der HDT werden an die entsprechenden Kurven 45° Tangenten angelegt. Je höher die resultierende HDT ist, umso stärker sind die korrespondierenden Wechselwirkungen der Hartsegmente. Die Tabelle 2 zeigt die ermittelten Filamenteigenschaften.

Tabelle 2

Tabellarischer Vergleich der Fadendaten

Beispiel- nummer	Titer dtex	FF cN/dtex	HZKD %	HDT °C
1	44,9	1,01	432	183
2	44,5	0,99	428	185
3	47,0	1,01	579	169
4	47,2	0,91	435	184
5	46,8	0,96	424	181
V1	45,9	0,81	516	187
V2*	49,6	1,18	461	171

FF: Feinheitsfestigkeit; HZKD: Höchstzugkraftdehnung; HDT: Heatdistortiontemperature

Fasern bei 800m/min Aufwickelgeschwindigkeit erhalten

*Fasern bei 420m/min Aufwickelgeschwindigkeit erhalten

Durch den Trockenspinnprozeß wurden Multifilamente erstellt mit einem durchschnittlichen Titer von 45 dtex. Es zeigt sich, daß insbesondere unter Verwendung von Polyethern mit höheren Molekulargewichten ($M = 2900$) sehr gute mechanische Filamenteigenschaften resultieren, die teilweise sogar besser sind als die der unter gleichen Bedingungen erstellten Standardsysteme, bestehend aus 4,4'-Methyldiphenyldiisocyanat und Polyethern mit Molekulargewichten von $M = 2000$ (V1). Die thermischen Daten dieser Standardsysteme werden vor allem durch die Verwendung von Polyethern mit Molekulargewichten von $M = 2000$ erreicht. Man ist nunmehr in der Lage, auf einfache Art durch die oben beschriebenen Verfahren Polyurethanharnstoff-Elastane auf Basis von reinaliphatischen Bausteinen zu synthetisieren, die verglichen mit konventionellen Systemen vergleichbare oder teilweise sogar überlegene Filamenteigenschaften aufweisen.

Des weiteren wurden die erhaltenen Fasermaterialien hinsichtlich ihrer Licht- und Schadstoffgasechtheit (insbesondere NOX) sowie auf ihre Weißgrade untersucht. Die Prüfungen erfolgten gemäß der ISO 105-B02 (Lichtehtheit) bzw. entsprechend der ISO 105-G01 (NOX Echtheit) sowie im Hinblick auf die Weißgrade nach Dacolor 3890. Die Fasermaterialien wurden dazu zu einem Strickstrumpf verarbeitet und entweder als unbehandelte Rohware oder nach einer sauren oder basischen Bleiche den jeweiligen Echtheitstests bzw. Weißgraduntersuchungen unterworfen. Die Tabelle 3 erläutert die Zusammensetzung der Bleichrezepturen:

Tabelle 3

Bleichrezepturen für Elastanfaserproben

	oxidativ/ alkalisch	reduktiv /sauer	Faserzuschläge	
			oxidativ/alkalisch	reduktiv/sauer
Diadavin NSE 200%	0,5ml/l		20% Elastan: 30g	
H ₂ O ₂ (35%ig)	6,0ml/l			
Wasserglas	2,0 ml/l			
MgSO ₄	0,2g/l		80% Baumwolle: 120g	
Blankophor BA fl	1,0%			
NaOH	pH 11			
Diadavin NSE 200%		0,5ml/l		20% Elastan: 30g
Blankit CP		3,0g/l		
Blankophor CA 42067		1,8%		80% Polyamid: 120g
Essigsäure/Na-acetat		pH 5		

Durchführung: Bei RT mischen in 30min auf 90°C, 1h bei 90°C halten, abkühlen, spülen, lufttrocknen

Die Tabellen 4 und 5 liefern die Echtheiten bzw. Weißgrade der behandelten Elastanmaterialien.

Tabelle 4

Tabellarischer Vergleich der Licht- und NO_x-Echtheiten

Proben- Nr.	Rohware			nach oxidativ/alkalischer Bleiche			nach reduktiv/saurer Bleiche		
	Licht	1xNO _x	3xNO _x	Licht	1xNO _x	3xNO _x	Licht	1xNO _x	3xNO _x
1a	5	3	2-3	5-6	2-3	2-3	5	3	2-3
1b	5-6	2-3	2-3	5-6	3-4	3	5	4-5	3-4
5a	5-6	3	2-3	5-6	2-3	1-2	5-6	2-3	2
5b	5-6	2-3	2	5	2-3	2	4	3	2-3
V1	3	2-3	2	2-3	2	1	2	1-2	1
V2	5	3	2-3	4	2	1-2	4	1-2	1

1a und 5a ohne Stabilisatoren; 1b, 5b, V1 und V2 mit 1Gew% Cyanox 1790 als Stabilisator (bezogen auf Gesamtfeststoff)

Angegeben ist die Prüfnote der visuellen Farbprüfung mit einer Notenscala von 1 (schlecht) bis 6 (sehr gut).

Tabelle 5

Tabellarischer Vergleich der Weißgrad Berger-Daten nach Datacolor 3890

5	Proben -Nr.	Rohware			nach oxidativ/alkalischer Bleiche			nach reduktiv/saurer Bleiche		
		unbeh.	Licht	3xNO _x	unbeh.	Licht	3xNO _x	unbeh.	Licht	3xNO _x
10	1a	82,1	56,4	60,8	67,2	54,2	48,4	95,3	67,8	70,6
	1b	74,2	56,7	54,9	62,3	50,4	49,2	86,9	62,2	78,4
	5a	85,0	74,3	62,3	72,8	54,2	40,9	114,9	101,6	85,4
15	5b	74,8	60,6	44,9	68,6	42,1	43,7	111,5	72,3	85,6
	V1	83,4	63,7	58,0	81,3	43,9	38,5	86,5	45,6	-17,6
	V2	62,7	17,3	29,1	59,2	0,7	4,6	77,7	1,9	16,1

1a und 5a ohne Stabilisatoren; 1b, 5b, V1 und V2 mit 1 Gew% Cyanox 1790 als Stabilisator (bezogen auf Gesamtfeststoff)

Es zeigt sich eindeutig, daß die reinaliphatischen Materialien, die gemäß der Erfindung hergestellt und geprüft wurden, sowohl in Bezug auf ihre Echtheiten nach Behandlung mit Licht bzw. NO_x-Gas als auch im Hinblick auf ihre Weißgrade erheblich beständiger sind als die Vergleichssysteme auf Basis aromatischer Diisocyanate. Diese Effekte werden vor allem bei einem Vergleich der Daten der Tabellen 4 und 5 nach Durchführung der Bleichungen insbesondere der reduktiv/sauren Bleiche deutlich. Die Elastanmaterialien, die gemäß der Erfindung hergestellt wurden, liefern unabhängig von der jeweiligen Vorbehandlungen (Bleiche) nach den Licht- bzw. Schadstoffgastests ähnlich gute Werte. Besonders interessant scheint der Befund, daß diese hervorragenden Stabilitäten dieser nach der vorliegenden Erfindung erstellten Filamentmaterialien, auch ohne Zusatz einer Stabilisatorsubstanz wie z. B. Cyanox 1790 erzielt werden können.

Man stellt demnach fest, daß Elastanmaterialien, die gemäß der vorliegenden Erfindung auf der Basis reinaliphatischer Bausteine hergestellt worden sind, neben guten bis sehr guten Fadeneigenschaften auch erhöhte Beständigkeiten gegenüber Schadstoffgasen und Licht im Vergleich zu konventionellen, aromatischen Elastansystemen aufweisen, so daß die Aufgabe der Erfindung, derartige Materialien zur Verfügung zu stellen, im vollem Umfang erreicht worden ist.

Patentansprüche

1. Mehrstufiges Verfahren zur Herstellung von Polyurethanharnstoffen durch Herstellen eines Präpolymers in Lösung oder in der Schmelze und anschließende Kettenverlängerung des Präpolymers in Lösung oder in der Schmelze, bei dem im ersten Schritt das Präpolymere, (welches auch als "isocyanatgekapptes Glycol" bezeichnet wird,) aus

A) einem polymeren Diol der allgemeinen Struktur HO-Q-OH, wobei Q ein Rest: $-\text{[(CH}_2\text{)}_n\text{O]}_m-$ oder $-\text{[(CH}_2\text{)}_p\text{CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{O]}_o-$, worin n für eine Zahl von 2-10, m für eine Zahl von 1-150, o für eine Zahl von 1-150 und p für eine Zahl von 0-2 steht, ein Polyesterrest hergestellt auf Basis von Adipin-, Sebacin-, Bernstein- oder Dodecandisäure oder Gemischen dieser Säuren mit Diolen der allgemeinen Struktur

HO-A-OH,

wobei A für einen Rest: $-\text{[(CH}_2\text{)}_r\text{(CR}^1\text{R}^2\text{)}_q\text{(CH}_2\text{)}_s\text{]}-$ steht, worin r für eine Zahl von 1-5, q für eine Zahl von 0-1, s für eine Zahl vom 0 bis 5 und R¹, R² unabhängig voneinander für -H oder -CH₃ steht, wobei sowohl Gemische dieser Diole als auch ein einziges Diol eingesetzt werden können, ein Polycaprolactonrest, bevorzugt mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000, oder einem Polycarbonatrest wie einem Poly(pentan-1,5-carbonat)- oder Poly(hexan-1,6-carbonat)rest, bevorzugt mit einem Molekulargewicht von 500 bis 5000, oder einer Mischung aus derartigen polymeren Diolen A) sowie B) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen, insbesondere cycloaliphatischen Diisocyanat wie 1,6-Hexandiisocyanat (HDI), 1,4-Butandiisocyanat (BDI), 1,4-Cyclohexyldiisocyanat (CDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H₁₂MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), Tetramethylxylylendiisocyanat (TMXDI) oder Dimeryldiisocyanat (DDI) oder Gemischen aus diesen Diisocyanaten mit einem NCO : OH-Verhältnis von 1,3 bis 3,0, bevorzugt von 1,5 bis 2,3 entweder in einem Lösungsmittel wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc) oder N-Methyl-

- pyrrolidin (NMP) oder einem anderen dipolaren, aprotischen Lösungsmittel oder in der Schmelze hergestellt wird, indem die Komponenten nach Vermischung unter Rühren für die Dauer von 0,5 bis 5 Stunden, bevorzugt von 1 bis 5 Stunden, bei der Verwendung von Lösungsmitteln auf 30°C bis 100°C, bevorzugt von 40°C bis 80°C bzw. bei Durchführung einer Schmelzreaktion auf 60°C bis 200°C, bevorzugt von 80°C bis 150°C erhitzt werden, 5
- im Anschluß daran in einem zweiten Schritt bei einer Temperatur von 0°C bis 100°C weiteres Diisocyanat B) der Reaktionsmischung untergemischt wird, so daß das gesamte Verhältnis NCO : OH von 1,7 bis 6,0 beträgt, und in einem dritten Schritt die Kettenverlängerung entweder in Gegenwart eines Lösungsmittels wie Dimethylformamid (DMF), Dimethylacetamid (DMAc) oder N-Methylpyrrolidin (NMP) oder anderen dipolaren, aprotischen Lösungsmitteln sowohl batchweise unter Rühren als auch kontinuierlich unter sorgfältiger Durchmischung bei einer Temperatur von -20°C bis 100°C, bevorzugt von 0°C bis 80°C 10
- oder in der Schmelze bei einer Temperatur von 100°C bis 250°C mit
- C) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen, insbesondere cycloaliphatischen Diamin aus der Gruppe: Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,3-Diaminocyclohexan, Diaminomethylcyclohexan, Isophorondiamin oder Mischungen aus derartigen Diaminen und Triaminen wie Diethylentriamin und gegebenenfalls mit 15
- D) einem primären oder sekundären, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Amin wie Diethylamin, Ethanolamin, Di-n-butylamin oder Cyclohexylamin, insbesondere Diethylamin, Ethanolamin, Di-n-butylamin, wobei das molare Verhältnis Diamin zu Amin bezogen auf Aminogruppen von 100 zu 0 bis 100 zu 20, bevorzugt bis 200 zu 10 beträgt, mit einem molarem Aminüberschuß bezogen auf reaktive Isocyanateinheiten von 0 bis 25%, bevorzugt von 0 bis 15%, zur Reaktion gebracht wird. 20
2. Verfahren gemäß Anspruch 1, dadurch gekennzeichnet, daß als polymeres Diol A) eines der allgemeinen Struktur HO-Q-OH, 25
- wobei Q ein Rest: $-(CH_2)_nO)_m-$ ist
- worin n für 4, m für eine Zahl von 10-70 steht, eingesetzt wird.
3. Verfahren gemäß Anspruch 1 oder 2, dadurch gekennzeichnet, daß als polymeres Diol A) eines der allgemeinen Struktur HO-Q-OH, 30
- wobei Q ein Polyesterrest ist hergestellt auf Basis von Adipin-, Sebacin-, Bernstein- oder Dodecandisäure mit Diolen der allgemeinen Struktur:
- HO-A-OH, 35
- wobei A für einen Rest: $-(CH_2)_r(CR^1R^2)_q(CH_2)_s-$ steht, worin r für eine Zahl von 1-5, q für eine Zahl von 0-1, s für eine Zahl von 0 bis 5 und R^1 , R^2 unabhängig voneinander für -H oder -CH₃ steht, eingesetzt wird.
4. Verfahren gemäß einem der Ansprüche 1-3, dadurch gekennzeichnet, daß als aliphatisches oder cycloaliphatisches Diisocyanat B) 1,4-Butandiisocyanat (BDI), 4,4'-Dicyclohexylmethandiisocyanat (H₁₂MDI), Isophorondiisocyanat (IPDI), oder ein Gemisch aus diesen Diisocyanaten eingesetzt wird. 40
5. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-4, dadurch gekennzeichnet, daß die Zumischung und Umsetzung des weiteren Diisocyanat B) mit der Reaktionsmischung in der zweiten Stufe bei einer Temperatur von 20°C bis 80°C erfolgt, so daß das gesamte Verhältnis NCO : OH von 1,7 bis 5,0 beträgt. 45
6. Verfahren gemäß den Ansprüchen 1-5, dadurch gekennzeichnet, daß die Kettenverlängerung in der dritten Stufe so durchgeführt wird, daß das molare Verhältnis von Isocyanatstrukturen zu zerewitinoffaktiven Wasserstoffatomen der Amine 1,25 zu 1 bis 1 zu 1,25 beträgt.
7. Verfahren zur Herstellung von Elastanfasern, -fäden oder -filamenten (nachfolgend vereinfacht nur Elastanfäden genannt) durch Verspinnen einer Polyurethanharnstofflösung nach dem Trockenspinnprozeß, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spinnlösung enthaltend einen Polyurethanharnstoff erhältlich nach einem der Ansprüche 1 bis 6 durch eine Spinnöse in einen Spinnschacht eingebracht wird, das Lösungsmittel bei einer Schachttemperatur von 150°C bis 350°C, bevorzugt von 180°C bis 250°C, und einer Spinnkasttemperatur von 150°C bis 380°C, bevorzugt von 220°C bis 360°C entfernt wird, die verfestigten Fäden abgezogen, gegebenenfalls verstreckt, gegebenenfalls fixiert, mit einer Avivage versehen und auf Spulen aufgewickelt werden. 50
8. Verfahren zur Herstellung von Elastanfasern, -fäden oder -filamenten durch Verspinnen einer Polyurethanharnstofflösung nach dem Naßspinnprozeß in ein Fällbad unter Fadenbildung durch Koagulation, Entfernen des Lösungsmittels im Fällbad, Waschen der gebildeten Fäden, vorzugsweise in Wasser, Trocknen der Fäden, gegebenenfalls Verstrecken, gegebenenfalls Fixieren, Versetzen mit einer Avivage und Aufwickeln auf Spulen, dadurch gekennzeichnet, daß eine Spinnlösung enthaltend einen Polyurethanharnstoff erhältlich aus dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 verwendet wird. 55
9. Schmelzspinnverfahren zur Herstellung von Elastanfasern durch Herstellen einer Polyurethanharnstoffschmelze nach dem Präpolymerverfahren und Verspinnen der erhaltenen Polymerschmelze, dadurch gekennzeichnet, daß die Polyurethanharnstoffschmelze gemäß dem Verfahren nach einem der Ansprüche 1 bis 6 hergestellt wird, die Polymerschmelze nach ihrer Herstellung direkt versponnen wird, die entstehenden Elastanfasern gekühlt, gegebenenfalls verstreckt, mit einer Avivage versehen und aufgewickelt werden. 60
10. Verfahren zur Herstellung von Elastanfasern nach Anspruch 9, bei dem die nach der Kettenverlängerung erhaltene Polymerschmelze anstelle der direkten Verspinnung zunächst abgekühlt und granuliert wird und das resultie-

rende Polymergranulat nach Wiederaufschmelzen durch Schmelzspinnen zu Elastanfäden verarbeitet wird.

11. Polyurethanharnstoffe aufgebaut auf Basis

A) eines polymeren Diols der allgemeinen Struktur HO-Q-OH,

wobei Q

ein Rest: $-\text{[(CH}_2\text{)}_n\text{O]}_m-$ oder $-\text{[(CH}_2\text{)}_p\text{(CH(CH}_3\text{)CH}_2\text{)}_o-$,

worin n für eine Zahl von 2–10, m für eine Zahl von 1–150, o für eine Zahl von 1–150 und p für eine Zahl von 0–2 steht, ein Polyesterrest hergestellt auf Basis von Adipin-, Sebacin-, Bernstein- und/oder Dodecandisäure mit Diolen der allgemeinen Struktur

HO-A-OH,

wobei A für einen Rest: $-\text{[(CH}_2\text{)}_r\text{(CR}^1\text{R}^2\text{)}_q\text{(CH}_2\text{)}_s]-$ steht,

worin r für eine Zahl von 1–5, q für eine Zahl von 0–1, s für eine Zahl von 0 bis 5

und R', 1% unabhängig voneinander für -H oder -CH₃ steht,

wobei sowohl Gemische dieser Dirole als auch ein einziges Diol eingesetzt werden können, ein Polycaprolactonrest

oder einem Polycarbonatrest wie Poly(pentan-1,5-carbonat)diol, Poly(hexan-1,6-carbonat)diol

oder einer Mischung aus derartigen polymeren Diolen A) sowie

B) Isophorondiisocyanat (IPDI)

C) einem aliphatischen oder cycloaliphatischen Diamin aus der Gruppe:

Ethylendiamin, 1,2-Propylendiamin, 1,3-Propylendiamin, 1,4-Diaminobutan, 1,5-Diaminopentan, 1,3-Diaminocyclohexan, Diaminomethylcyclohexan, Isophorondiamin oder Mischungen aus derartigen Diaminen und Triaminen wie Diethylentriamin

und

D) gegebenenfalls einem primären oder sekundären, aliphatischen und/oder cycloaliphatischen Amin wie Diethylamin, Ethanolamin, Di-n-butylamin sowie Cyclohexylamin.

12. Elastanfäden erhältlich aus einem Verfahren gemäß einem der Ansprüche 7 bis 10.

13. Verwendung der Elastanfäden nach den Anspruch 12 zur Herstellung von Garnen insbesondere von Kombinationsgarnen mit anderen synthetischen und nicht synthetischen Fäden Fasern oder Filamenten und von textilen Flächengebilden, wie Gestricken, Geweben oder Gewirken.

**This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning
Operations and is not part of the Official Record**

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ BLACK BORDERS
- ☐ IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES
- ☒ FADED TEXT OR DRAWING
- ☒ BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING
- ☐ SKEWED/SLANTED IMAGES
- ☐ COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS
- ☐ GRAY SCALE DOCUMENTS
- ☒ LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT
- ☒ REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY
- ☐ OTHER: _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.

THIS PAGE BLANK (USPTO)